

*Sylvia Żołądek*

*Warszawa, dn. 15. 11. 2013 r.*

*Wydział Chemii UW*

*Pracownia Elektroanalizy Chemicznej*

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Hybrydowe materiały elektrokatalityczne zawierające nanocząstki złota stabilizowane polioksometalanami”**

***Promotor: prof. dr hab. Paweł J. Kulesza***

Niniejsza rozprawa doktorska, została poświęcona problematyce wytwarzania elektrokatalitycznych materiałów hybrydowych, opartych na nanostrukturalnym złocie, stabilizowanym polioksometalanami, rozpraszających nanostruktury czerni platynowej lub makrocycliczne układy porfiryne (CoPPIX), dla potrzeb elektrootleniania niższych alkoholi alifatycznych ( $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$ ) i redukcji tlenu. Projektowanie oraz wytwarzanie cienkowarstwowych, organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych, zawierających nanocząstki metali przejściowych, stanowi dynamicznie rozwijający się obszar nanotechnologii, kluczowy dla elektroniki molekularnej oraz elektrokatalizy. Intensywny postęp w tej dziedzinie podyktowany jest możliwością precyzyjnego sterowania morfologią, jak również właściwościami katalitycznymi poszczególnych składników warstwy hybrydowej na poziomie molekularnym.

Synteza nanocząstek metali zazwyczaj prowadzona jest w obecności pasywnujących warstw molekularnych, umożliwiających jednoczesne modelowanie procesów wzrostu nanostruktur oraz zapobieganie ich aglomeracji. Niejednokrotnie proponowane warstwy organicznych modyfikatorów, blokują powierzchnie metalu, stanowiąc źródło zahamowań propagacji ładunków w warstwie katalitycznej. Interesującą alternatywę, w stosunku do komercyjnie stosowanych stabilizatorów, takich jak alkanotiole czy aminy alifatyczne, mogą stanowić nieorganiczne, wielocentrowe mediatory redoks, o wysokim przewodnictwie protonowo-elektronowym, przykładowo heteropolianiony o strukturze Keggina.

Jednym z podstawowych celów niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie oraz optymalizacja procedury wytwarzania koloidalnego złota, stabilizowanego monowarstwami fosfododekamolibdenianów typu Keggina ( $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ ). Zaproponowana dwustopniowa metoda syntezy opierała się na nukleacji w fazie ciekłej, zachodzącej w wyniku

redukcji prekursora ( $\text{HAuCl}_4$ ) przez wielocentrowy mediator redoks w postaci heteropolibłękitu  $\text{H}_3[\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}^{\text{V}})_4(\text{Mo}^{\text{VI}})_8\text{O}_{40}]$ .

Idea wykorzystania anionowych klastrów fosfododekamolibdenianów, jednocześnie jako reduktora oraz stabilizatora, została zrealizowana w oparciu o ich zdolność do ulegania szybkim i odwracalnym procesom przeniesienia elektronów, bez reorganizacji strukturalnej, przy jednoczesnej skłonności do spontanicznej adsorpcji na powierzchniach metali. Innym z moich głównych celów badawczych było zweryfikowanie wpływu parametrów operacyjnych syntezy na morfologię oraz wielkość pozyskiwanych nanostruktur złota. Zmiany stężenia prekursora lub reduktora oraz temperatur mieszanin modyfikujących, umożliwiły mi znalezienie korelacji pomiędzy zadanymi warunkami w przestrzeni reakcyjnej, a ilością struktur pseudo-sferycznych, w stosunku do anizotropowych układów płytkowych złota.

Charakterystyka morfologii nanocząstek złota została przeprowadzona przy użyciu technik: skaningowej mikroskopii elektronowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej i skorelowana z widmami odpowiedzi plazmonów powierzchniowych złota, zarejestrowanymi techniką UV-Vis. Natura oddziaływania samoorganizowanych warstw molekularnych polioksometalanów z powierzchnią nanocząstek złota, została zbadana techniką spektroskopii w podczerwieni z odbiciem zewnętrznym (IRRAS), podczas gdy elementarna analiza jakościowa i ilościowa składu pierwiastkowego została wykonana metodą dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS).

W pracy doktorskiej zajęłam się również problemem wytworzenia wielofunkcyjnej matrycy hybrydowej zdolnej do specyficznej aktywacji protoporfiryny kobaltowej w procesie elektroredukcji tlenu. Utrudnienia geometryczne w mechanizmie mostkowej adsorpcji cząsteczek  $\text{O}_2$  na centrach kobaltowych, skoordynowanych z porfiryną, skutkują ograniczoną elektronowością procesu, z wytworzeniem nadtlenku wodoru, jako dominującego produktu końcowego. Generowany  $\text{H}_2\text{O}_2$  powoduje degradację powłoki katalizatora przyczyniając się do jego postępującej dezaktywacji.

Jako materiał nośny dla makrocyclicznego katalizatora kobaltowego zaproponowałam zorganizowany pseudo-dwuwymiarowy film hybrydowy zbudowany z ultracienkich powłok polimeru przewodzącego i zawierający rozproszone nanocząstki złota stabilizowane fosfododekamolibdenianami Keggina.

Usieciowane organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe zostały osadzone na stacjonarnej elektrodzie węglowej w oparciu o sekwencyjną adsorpcję przeciwnie naładowanych polielektrolitów (monowarstw nanocząstek złota oraz kationowych ugrupowań monomerów, polimeryzowanych metodą chemiczno-elektrochemiczną na granicy faz). Metoda

warstwowego rozbudowywania kompozytów stworzyła możliwość kontrolowanego wzrostu stężenia powierzchniowego nanostrukturalnego złota, przy zachowaniu jego wysokiej dyspersji.

Zorganizowane wielowarstwy nanocząstek złota oraz polimerów przewodzących były badane metodami elektrochemicznymi pod kątem: stabilności fizykochemicznej, zdolności do efektywnej mediacji ładunków oraz specyficznej reaktywności względem elektroredukcji nadtlenu wodoru, niepożądanego produktu elektroredukcji tlenu.

Spotęgowanie aktywności katalitycznej protoporfiryny kobaltowej w procesie elektroredukcji tlenu, towarzyszące jej osadzeniu na wielowarstwowym podłożu zawierającym naprzemiennie nanocząski złota (stabilizowane polioksometalanami) oraz warstwy polipirołu, przypisano skumulowaniu wysokiej aktywności katalitycznej tej matrycy względem redukcji  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wraz ze zdolnością polipirołu do ulegania specyficznym oddziaływaniom  $\pi$ -elektronowym z układem sprzężonych pierścieni w makrocyklu protoporfiryny kobaltowej. Należy dodatkowo nadmienić iż terminalne atomy tlenu fosfododekamolibdenianów, zaadsorbowanych na złocie, uczestniczyły w wytwarzaniu specyficznie ukierunkowanych wiązań wodorowych, z ugrupowaniami  $\text{H}_3\text{O}^+$  oraz  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , pełniącymi funkcję donorów protonów, do granicy faz centrum kobaltowe/elektrolit. Obecność polipirołu w wielowarstwowej matrycy sprzyjała mostkowej adsorpcji tlenu na centrach kobaltowych porfiryny, faworyzując czteroelektronową redukcję tlenu.

Kolejną część pracy badawczej poświęciłam zagadnieniu wytworzenia wielofunkcyjnych warstw katalitycznych bazujących na nanometrycznych ziarnach dwutlenku tytanu, nanostrukturalnym złocie stabilizowanym fosfododekamolibdenianami oraz na cząstkach czerni platynowej aktywnej w procesie elektroutleniania etanolu.

Elektroutlenianie etanolu stanowi dynamicznie rozwijający się obszar katalizy heterogenicznej, jednakże elektronowość elementarnego procesu utleniania  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  jest ograniczona i daleka od teoretycznej wartości ( $12e^-$ ). Znaczące nadnapiecie aktywacyjne procesu, przypisywane jest ograniczonej rozszczepialności wiązania zespalającego atomy węgla w cząsteczce  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oraz wysokiej podatności metali przejściowych wobec adsorpcji produktów ubocznych ( $\text{CO}$ ,  $\text{RCHO}$ ). Ostatnie prace koncentrują się na poszukiwaniu trwałych funkcjonalnych matryc zdolnych do efektywnej aktywacji centrów platynowych.

W prowadzonych badaniach wykorzystałam matrycę zbudowaną z  $\text{TiO}_2$  do wytworzenia modelowego modyfikatora, specyficznie aktywującego czernią platynową w procesie elektroutleniania etanolu. Korzystny wpływ matrycy  $\text{TiO}_2$  wobec platyny, został przypisany: zmianom w zdolnościach adsorpcyjnych atomowego wodoru na granicy faz

Pt/TiO<sub>2</sub> (*ang. hydrogen spill-over effect*), mechanizmowi dwufunkcyjnemu, zmianom uwarunkowań elektronowych Pt oraz czynnikom morfologicznym. Atrakcyjność uzyskanego efektu synergicznego, pomiędzy strukturami czerni platynowej, a dwutlenkiem tytanu, została wzmocniona, w następstwie kontrolowanych procesów modyfikowania TiO<sub>2</sub>, nanostrukturalnym złotem (Au/PMo<sub>12</sub>), mających na celu zmniejszenie zahamowań kinetycznych propagacji ładunków w warstwie TiO<sub>2</sub>. Jednocześnie uzyskano wzmocnienie mechanizmu dwufunkcyjnego dzięki obecności na złocie monowarstw PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>, uczestniczących w jonizacji wody, z wytworzeniem specyficznie aktywnych grup OH, odblokowujących powierzchnię platyny z CO. Wielocentrowy mediator redoks, w postaci polioksometalanu, charakteryzował się silnymi właściwościami utleniającymi względem CO oraz HCHO, przy zachowaniu wysokiego przewodnictwa elektronowego i jonowego.

W ostatniej części badań własnych, przystąpiłam do wykazania istoty efektu nanostrukturalnego, przypisanego kwantowym efektom rozmiarowym, konstruując wielofunkcyjny materiał elektrokatalityczny, oparty na nanocząstkach złota (o rozmiarach poniżej 5 nm), osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych (Au/MWCNTs), aktywujący elektROUTLENIANIE metanolu w środowisku alkalicznym.

Efekt preferencyjnej redukcji prekursora (HAuCl<sub>4</sub>) na płaszczyznach grafenowych, został uwydatniony w następstwie egzohedralnej funkcjonalizacji nanorurek, polarnymi grupami tlenowymi, stanowiącymi preferencyjne centra nukleacji, obniżające energię aktywacji heterogenicznego zarodkowania nanokrystalitów złota. Wprowadzone do mieszaniny reakcyjnej, heteropolianiony fosfododekawolframianowe, miały spełniać funkcję zawady sterycznej ograniczającej rozrost generowanych nanocząstek złota. Dlatego po zakończeniu syntezy, były poddawane hydrolizie, w celu odblokowania powierzchni aktywnej katalizatora.

Podjęte badania elektrochemiczne umożliwiły mi wyjaśnienie specyfiki procesów elektrokatalitycznych, w zakresach potencjałowych generowania anionów mrówczanowych oraz węglanowych, zachodzących z udziałem uwodnionych tlenków powierzchniowych złota (AuO<sub>x</sub>) oraz skompleksowanych jednostek AuOH i [Au<sub>2</sub>(OH)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>, wytwarzanych z metastabilnych centrów złota.

Wyniki uzyskane w trakcie studiów doktoranckich zostały opublikowane w następujących czasopismach: *Electroanalysis*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, *Electrochemistry Communications*, *Applied Surface Science*, *Electrochimica Acta*, *ECS Transactions of Electrochemical Society* oraz w *Biuletynie Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*.